

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/012370 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08F 8/00**, 8/46,  
8/30, C08G 63/91, C09D 123/26, 167/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007718

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Juli 2004 (13.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1160/2003 23. Juli 2003 (23.07.2003) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH**  
[AT/AT]; Bundesstrasse 175, A-8402 Werndorf (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REIDLINGER, Ger-  
hard** [AT/AT]; Untere Teichstrasse 9a, A-8010 Graz (AT).  
**BILLIANI, Johann** [AT/AT]; Theodor-Storm-Strasse 29,  
A-8042 Graz (AT). **ZRIN, Ewald** [AT/AT]; Triesterstrasse  
383, A-8055 Graz (AT). **SCHERZ, Johannes** [AT/AT];  
Hauptstrasse 24, A-8142 Wundschuh (AT).

(74) Anwalt: **DECKERS, Hellmuth, Alexander**; Bahnhofstrasse  
26 A, 55218 Ingelheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HYDROXY-FUNCTIONAL BINDER COMPONENTS

(54) Bezeichnung: HYDROXYFUNKTIONELLE BINDEMittelKOMponenten

(57) Abstract: The invention relates to hydroxy-functional binder components ABC containing a linear or branched main chain having a polymethylene structure  $-(CH_2)_n-$  or a polyester structure or a structure derived from the fatty acid esters of glycerin or other polyvalent alcohols. The invention is characterized in that said components have grafted cyclic imide structures on the main chain, wherein the imide-nitrogen atom is substituted by a hydroxyalkyl group or a hydroxyalkyl-aryl group. The invention also relates to method for the production of said components by reacting olefinically unsaturated acid anhydrides B and hydroxyamines C and to the utilization of the inventive components for the formulation of binders.

(57) Zusammenfassung: Hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten ABC enthaltend eine lineare oder verzweigte Hauptkette, die eine Polymethylenstruktur  $-(CH_2)_n-$  oder eine Polyester-Struktur oder eine Struktur abgeleitet von Fettsäureestern des Glycerins oder anderer mehrwertiger Alkohole aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf die Hauptkette gepropfte cyclische Imidstrukturen aufweisen, wobei das Imid-Stickstoffatom durch eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Hydroxyalkyl-arylgruppe substituiert ist, ein Verfahren zur ihrer Herstellung durch Umsetzung von olefinisch ungesättigten cyclischen Säureanhydriden B und Hydroxyaminen C sowie deren Verwendung zur Formulierung von Bindemitteln.

WO 2005/012370 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten

Die Erfindung betrifft hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten. Sie betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung dieser Bindemittelkomponenten sowie die damit hergestellten Bindemittel und ihre Verwendung insbesondere zur Formulierung von Lasuren für Holz und Holzwerkstoffe.

Es ist bekannt, durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit nicht wasserlöslichen Harzen und Ölen, die olefinische Doppelbindungen enthalten in bevorzugt isolierter, also nicht konjugierter Anordnung, Addukte unter Erhaltung der Säureanhydridfunktion herzustellen. Diese Addukte können durch Umsetzung mit hydroxyfunktionellen Produkten Halbester unter Ringöffnung und Bildung einer Säuregruppe je addiertem Molekül des Maleinsäureanhydrids ergeben. Diese carboxylfunktionellen Halbester lassen sich nach zumindest teilweiser Neutralisation der Säuregruppen in Wasser emulgieren; mit diesen Emulsionen können Bindemittel formuliert werden. Die Lagerstabilität und die Trocknungseigenschaften von Lacken, Imprägniermitteln und Lasuren für Holz und Holzwerkstoffe auf Basis dieser Bindemittel sind jedoch nicht befriedigend. Aus diesem Grund werden diese Emulsionen in Kombination mit geeigneten Härtern nicht als Alleinbindemittel verwendet, sondern müssen mit anderen wasserverdünnbaren Bindemitteln gemischt werden.

Derartige Mischungen weisen jedoch unzureichende Lagerstabilität auf. Es besteht daher die Aufgabe, aus den genannten Addukten solche Stoffe zu schaffen, die durch Umsetzung mit geeignete Reaktionspartnern zu Alleinbindemitteln für lagerstabile und schnell trocknende Lacke und Lasuren formuliert werden können. Dabei sind Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen bevorzugt.

Die Erfindung betrifft daher hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten **ABC** erhältlich durch Umsetzung von olefinisch ungesättigten Stoffen **A** mit mindestens einer olefinischen Doppelbindung und einer molaren Masse von 400 g/mol bis 6000 g/mol, bevorzugt 500 g/mol bis 5000 g/mol, ausgewählt aus Ölen, partiell verseiften oder partiell umgeesterten Ölen, niedermolekularen Alkydharzen und Oligomeren oder Polymeren von Diolefinen, olefinisch ungesättigten cyclischen Säureanhydriden **B** und Hydroxyaminen **C** mit mindestens einer primären Aminogruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe, wobei die Reste der Säureanhydride **B** durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an die Stoffe **A** gebunden sind, und wobei die Säureanhydridgruppen durch Reaktion mit den Hydroxyaminen **C** in Säureimidgruppen umgewandelt sind. Die Umsetzungsprodukte **ABC** enthalten daher eine lineare oder verzweigte Hauptkette, die eine Polymethylenstruktur  $-(CH_2)_n-$  oder eine Polyester-Struktur oder eine Struktur abgeleitet von

Fettsäureestern des Glycerins oder anderer mehrwertiger Alkohole aufweist, sowie darauf gepfropfte cyclische Imidstrukturen, wobei das Imid-Stickstoffatom durch eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Hydroxyalkyl-arylgruppe substituiert ist.

5 Die olefinisch ungesättigten Stoffe **A** enthalten mindestens eine, bevorzugt zwei oder mehr olefinische Doppelbindungen, wobei die olefinischen Doppelbindungen vorzugsweise isoliert, insbesondere also nicht konjugiert angeordnet sind. Sie sind bevorzugt ausgewählt aus Ölen, partiell  
10 verseiften Ölen oder partiell umgeesterten Ölen, wobei diese Öle eine Jodzahl von bevorzugt 100 g/g bis 220 g/g, besonders bevorzugt 120 g/g bis 210 g/g aufweisen. Unter "partiell verseift" werden hier Öle verstanden, in denen durch Verseifung mindestens eine frei Hydroxylgruppe enthalten ist. Unter "partiell umgeestert" werden Öle verstanden, die durch Reaktion mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen unter Umesterungsbedingungen freie Hydroxylgruppen aufweisen.

15 Geeignete olefinisch ungesättigte cyclische Säureanhydride **B** sind innermolekulare Anhydride von aliphatischen und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und mindestens einer olefinischen Doppelbindung, insbesondere Maleinsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid.

20 Geeignete Hydroxyamine **C** sind aliphatische lineare, verzweigte oder cyclische Hydroxyamine mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer primären Aminogruppe und mindestens zwei Kohlenstoffatomen. Geeignet sind beispielsweise Äthanolamin, 3-Aminopropanol, 3- und 4-Aminobutanol, 5-Aminopentanol, 6-Aminohexanol, 4-Hydroxycyclohexylamin, 1-Amino-4-(2-hydroxyäthyl)piperazin, aromatische-aliphatische Hydroxyamine, bei denen mindestens eine Aminogruppe an einem aromatischen oder aliphatischen Kohlenstoffatom und mindestens eine  
25 Hydroxylgruppe an einem aliphatischen Kohlenstoffatom gebunden ist, wie o- und m-Aminobenzylalkohol, und Dihydroxyalkylamine wie N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-äthylendiamin.

30 Besonders bevorzugt werden als Addukte **ABC** Unsetzungsprodukte von Ölen, insbesondere Leinöl, Sojaöl, Tallöl, niedermolekularen Alkydharzen abgeleitet von Ölen und fetten Ölen durch Umesterung mit mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit oder mit mehrwertigen Säuren oder deren Anhydriden wie Phthalsäure(anhydrid), sowie Homopolymeren des Butadiens oder Isoprens oder deren Copolymeren mit Äthylen, Propylen oder 1-Buten, mit Maleinsäureanhydrid oder Tetrahydrophthalsäureanhydrid oder deren Mischungen, und Äthanolamin.

Die Hydroxylgruppen enthaltenden Addukte **ABC** können durch eine Vielzahl von weiteren Umsetzungen zu Bindemitteln für Beschichtungsmittel reagiert werden. Dabei werden die Hydroxylgruppen entweder in einer Veresterungsreaktion mit Säuregruppen enthaltenden niedermolekularen oder hochmolekularen Verbindungen **D'** oder in einer Additionsreaktion mit Isocyanatgruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen **D''** umgesetzt.

Geeignete Säuregruppen enthaltende Reaktionspartner **D'** sind ausgewählt aus mehrbasigen Säuren **D1** mit mindestens zwei Säuregruppen, mit olefinisch ungesättigten Säuren gepfropften Fettsäuren **D2**, mit olefinisch ungesättigten Säuren gepfropften Ölen **D3**, und Säuregruppen enthaltenden Polymerisaten **D4** aus olefinisch ungesättigten Monomeren.

Geeignete Isocyanatgruppen enthaltende Reaktionspartner **D''** sind ausgewählt aus Umsetzungsprodukten **D5** von mehrfunktionellen Isocyanaten mit Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe sowie mindestens eine Säuregruppe aufweisen, und Addukten **D6** von mehrfunktionellen Isocyanaten mit Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Verbindungen.

Geeignete mehrbasige Säuren **D1** sind aliphatische oder aromatische Verbindungen mit mindestens einer Carboxylgruppe und mindestens einer weiteren Säuregruppe ausgewählt aus Carboxylgruppen, Schwefel enthaltenden Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen  $-\text{SO}_3\text{H}$  und Sulfonsäuregruppen  $-\text{SO}_2\text{H}$ , und Phosphor enthaltenden Säuregruppen ausgewählt aus Phosphonsäuregruppen  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , Phosphonigsäuregruppen  $-\text{PO}_2\text{H}_2$  und Phosphinsäuregruppen  $-\text{POH}_2$ . Es ist auch möglich, anstelle der freien Säuren ihre Anhydride einzusetzen. Besonders geeignet sind Trimellithsäure und ihr Anhydrid, sowie Sulfoisophthalsäure.

Geeignet gepfropfte Fettsäuren **D2** werden erhalten aus Fettsäuren **D21** mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen, die mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen, und olefinisch ungesättigten Säuren **D22** mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, die mindestens eine Carboxylgruppe und mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen. Geeignete Fettsäuren **D21** sind Linolsäure, Linolensäure, Ölsäure, Pamitoleinsäure. Geeignete niedermolekulare ungesättigte Säuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, und Itaconsäure. Für die Pfropfreaktion lassen sich auch weitere copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere **D23** in Mischung mit den genannten Säuren **D22** einsetzen, wie beispielsweise Styrol, p-

Methylstyrol, Methyl(meth)acrylat, Äthyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat und 2-Äthylhexyl(meth)acrylat.

5 Geeignete gepfropfte Öle **D3** sind mit Säuren **D22** und gegebenenfalls den weiteren Monomeren **D23** gepfropfte Öle **D31**, die mindestens eine olefinische Doppelbindung im Molekül enthalten. Geeignete Öle sind insbesondere Holzöl, Sojaöl und Leinöl mit Jodzahlen von 100 g/g bis 220 g/g, bevorzugt mit 120 g/g bis 210 g/g.

10 Geeignete saure Copolymerisate **D4** sind Copolymere von Säuren **D22**, insbesondere von Acryl- und Methacrylsäure, mit copolymerisierbaren Monomeren, ausgewählt aus Alkylestern von Säuren **D22**, insbesondere Methyl(meth)acrylat, Äthyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, den isomeren Butyl(meth)acrylaten sowie 2-Äthylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyalkylestern von Säuren **D22**, insbesondere Hydroxyäthyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Hydroxybutyl(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, sowie p-Methylstyrol. Besonders bevorzugt werden Copolymerisate von  
15 (Meth)Acrylsäure, Methyl(meth)acrylat, (Iso-)Butyl(meth)acrylat, 2-Äthylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyäthyl(meth)acrylat und (p-Methyl-)Styrol.

Geeignete Addukte **D5** von Isocyanaten mit Verbindungen, die eine Säurefunktion und mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe aufweisen, sind Hydroxysäuren **D51**, sowie  
20 Aminosäuren **D52** und Mercaptosäuren **D53** mit mindestens difunktionellen Isocyanaten **D54**, insbesondere Diisocyanaten, die aromatisch oder aliphatisch sind und insbesondere ausgewählt sind aus Toluylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Bis(4-isocyanatophenyl)methan, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, sowie die von diesen Isocyanaten abgeleiteten Allophanate, Isocyanurate, Biurete und Uretidione. Bevorzugt weisen die  
25 Hydroxy-, Amino- und Mercaptosäuren sterisch gehinderte Säuregruppen auf, also solche, die nicht oder nur langsam mit Isocyanaten unter Zersetzung und Kohlendioxidentwicklung reagieren.

Geeignete Addukte **D6** sind Reaktionsprodukte von mehrfunktionellen Isocyanaten **D61** mit  
30 olefinisch ungesättigten Monomeren, die mit Isocyanaten reaktive Gruppen wie Hydroxylgruppen, Mercaptangruppen oder Aminogruppen enthalten. Geeignete Verbindungen sind insbesondere Hydroxyalkylester der unter **D22** genannten Säuren wie Hydroxyäthyl- und Hydroxypropyl(meth)acrylat.

Die Umsetzung mit niedermolekularen Säuren **D'** erfolgt unter Kondensationsbedingungen und Molekülvergrößerung, wobei ein Polyester aus Addukten **ABC** mit mindestens zwei Hydroxylgruppen und niedermolekularen Säuren **D'** mit ebenfalls mindestens zwei Säuregruppen gebildet wird. Dabei ist die Menge der Edukte **D'** und **ABC** so zu wählen, daß ein Überschuß von Säuren **D'** eingesetzt wird, wodurch Kondensationsprodukte mit einer Säurezahl von ca. 10 mg/g bis ca. 100 mg/g, bevorzugt 20 mg/g bis 80 mg/g hergestellt werden.

Bei der Umsetzung mit Säuregruppen enthaltenden hochmolekularen Verbindungen **D'** mit Säurezahlen von 10 mg/g bis 50 mg/g beobachtet man nur eine geringe Abnahme der Säurezahl während der Kondensation, während jedoch eine Probe der noch unreaktierten Reaktionsmischung aus dem Addukt **ABC** und der hochmolekularen Säuregruppen enthaltenden Verbindung **D'** beim Verdünnen in der 10fachen Masse an Wasser keine homogen Mischung ergibt, wird nach Kondensation während ca. 8 Stunden die Reaktionsmischung wasserverdünnbar, es zeigt sich bei der mit Wasser verdünnten kondensierten Reaktionsmischung auch nach Stehenlassen über 24 Stunden bei Raumtemperatur (23 °C) keine Phasentrennung.

Durch Umsetzen mit den Isocyanatgruppen und Säuregruppen enthaltenden Verbindungen **D5** werden Produkte gebildet, die Säuregruppen anstelle der Hydroxylgruppen aufweisen und die insbesondere als Additive zu anderen wasserverdünnbaren Bindemitteln zur Erhöhung von deren Festkörper-Massenanteil geeignet sind. Bei der Umsetzung mit Verbindungen **D5**, die zwei Isocyanatgruppen und eine Säuregruppe enthalten, wie beispielsweise den Umsetzungsprodukten von Dimethylolpropionsäure oder Dimethylolessigsäure mit bevorzugt aliphatischen Diisocyanaten oder Umsetzungsprodukten von Monohydroxysäuren mit Triisocyanaten wie den Isocyanuraten der oben genannten Diisocyanate erhält man Reaktionsprodukte, die zwei Reste der Addukte **ABC** und eine Säuregruppe enthalten, und die bereits als Alleinbindemittel oder als Zumischharz zu anderen Bindemitteln eingesetzt werden können.

Die Umsetzung schließlich von den Addukten **ABC** mit den Reaktionsprodukten **D6** von Diisocyanaten und Hydroxyalkylestern von olefinisch ungesättigten Säuren führt zu Stoffen, die als Bindemittel in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzt werden können und die sich durch niedrige Viskosität und hohe Reaktivität auszeichnen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

**Beispiele****Beispiel 1      Säuregruppenhaltiges Harz 1**

700 g Tallölfettsäure, 92 g Glycerin und 0,8 g Triphenylphosphit wurden in einen Reaktor gefüllt und auf 230 °C geheizt. Durch Zugabe von 25 g Xylol wurde das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert, das vom Wasser getrennte Xylol wurde im Kreis geführt. Es wurde ca. fünf Stunden bei dieser Temperatur unter Wasserabtrennung verestert, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches auf weniger als 2 mg/g gefallen war.

Nach Zugabe von 30 g Phthalsäureanhydrid wurde weitere drei Stunden unter Abtrennung des Reaktionswassers bis zu einer Säurezahl unter 6 mg/g verestert. Dann wurde das Xylol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt.

Es wurde ein flüssiges Harz erhalten mit den folgenden Daten:

Festkörpermassenanteil:	99,2 %
Säurezahl:	4,7 mg/g
Dynamische Viskosität: (23 °C, 100 s <sup>-1</sup> )	128 mPa·s

**Beispiel 2      Maleinsäure-gepfropftes Öl**

500 g Sojaöl und 100 g Maleinsäureanhydrid wurden in einen Reaktor gefüllt und durch aufeinanderfolgende Zyklen von Evakuieren und Überlagern mit Inertgas von Luftsauerstoff befreit. Unter einem Inertgasschleier wurde auf 140 °C aufgeheizt, dann wurde in weiteren zwei Stunden die Temperatur auf 210 °C gesteigert. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur ca. drei Stunden gehalten, bis die Adduktbildung abgeschlossen war. Es ließ sich kein freies Maleinsäureanhydrid mehr nachweisen. Es wurde ein flüssiges Harz mit den folgenden Daten erhalten:

Festkörpermassenanteil:	99,1 %
Säurezahl:	92,2 mg/g (bestimmt als Halbester)
Dynamische Viskosität: (23 °C, 25 s <sup>-1</sup> )	4750 mPa·s



## Beispiel 3 mit (sauren) Vinylmonomeren gepfropfte Fettsäure

71 g Leinölfettsäure wurden in eine Reaktor gefüllt und auf 140 °C geheizt. Eine Mischung bestehend aus den Monomeren Isobutylmethacrylat (55 g), p-Methylstyrol (10 g) und Methacrylsäure (35 g) wurde gleichmäßig innerhalb von ca 7,5 Stunden zugetropft, gleichzeitig wurden 4 g Di-tert.-butylperoxid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung bei 140 °C weiter geführt, bis sich aus dem gemessenen Festkörpermassenanteil ein Umsatz von mehr als 95 % ergab. Durch Zugabe von weiterem Peroxid ließ sich beim Wiederholungsversuch die Reaktion beschleunigen. Durch Anlegen eines Unterdrucks (ca. 100 hPa =100 mbar) bei der Reaktionstemperatur ließen sich innerhalb von ca. 20 Minuten die Restmonomeren nahezu quantitativ entfernen. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Xylol verdünnt. Es ergab sich eine Harzlösung mit den folgenden Daten:

Festkörpermassenanteil:	85 %
Säurezahl:	200 mg/g

## Beispiel 4 mit Hydroxyamin umgesetztes Addukt aus Beispiel 2

600 g des Harzes aus Beispiel 2 und 165 g Xylol wurden in einen Reaktor gefüllt. Innerhalb von zehn Minuten wurden 61 g Äthanolamin unter Rühren zugesetzt, durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur bis auf ca. 85 °C. Nach Abklingen der Exothermie wurde weiter bis auf 160 °C geheizt, das Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit dem Xylol, Phasentrennung und Rückführung des Xylols ausgekreist. Es wurde weitere drei Stunden bei 160 °C gehalten, bis an einer der Reaktionsmischung entnommenen Probe eine Säurezahl von weniger als 10 mg/g gemessen wurde. Das verbliebene Xylol wurde durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Es ergab sich ein Harz mit den folgenden Daten:

Festkörpermassenanteil:	99,4 %
Säurezahl:	7 mg/g

Beispiel 5      Kondensationsprodukt des Addukts ABC aus Beispiel 4 mit einer gepfropften Fettsäure aus Beispiel 3

643 g des Harzes aus Beispiel 4 und 588 g des Harzes aus Beispiel 3 wurden in einen Reaktor gefüllt und auf 190 °C geheizt. Das bei der Veresterung gebildete Reaktionswasser wurde gemeinsam mit dem Xylol der Harzlösung aus Beispiel 3 azeotrop abdestilliert; das abgetrennte Xylol wurde dabei in die Reaktionsmischung zurückgeführt. Die Kondensation wurde ca. zwei Stunden weitergeführt, bis an einer entnommenen Probe ein Staudinger-Index von 7 cm<sup>3</sup>/g bestimmt wurde. Anschließend wurde das verbliebene Xylol unter vermindertem Druck abdestilliert. Es ergab sich ein Harz mit den folgenden Daten:

Festkörpermassenanteil:	99,3 %
Säurezahl:	62,5 mg/g
Staudinger-Index:	7,5 cm <sup>3</sup> /g

Der Reaktor wurde dann abgekühlt und der Inhalt wurde ab einer Temperatur von 95 °C durch Zugabe einer wäßrigen Ammoniaklösung (25 g NH<sub>3</sub> in 100 g der Lösung) und von 1640 g destilliertem Wasser unter Rühren emulgiert. An der erhaltenen Emulsion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörpermassenanteil	40 %
Säurezahl:	68 mg/g
pH-Wert *	8,15
Dynamische Viskosität: (23 °C, 10 s <sup>-1</sup> )	10 Pa·s
mittlere Teilchengröße	36,5 nm

\* Messung nach Verdünnung auf einen Festkörpermassenanteil von 10 % in wäßriger Lösung

Mit dieser Emulsion ließ sich ein Klarlack formulieren, der beim Aufstreichen auf Holz eine glänzende Beschichtung mit guter Anfeuerung der Holzmaserung ergab.

Beispiel 6      Kondensationsprodukt des Harzes aus Beispiel 4 mit einer niedermolekularen Säure

643 g des Harzes aus Beispiel 4 und 135 g Trimellithsäureanhydrid wurden in einen Reaktor gefüllt und auf 160 °C geheizt. Durch Addition des Anhydrids und partielle Veresterung stieg der Staudinger-Index (gemessen in Chloroform bei 23 °C) an entnommenen Proben innerhalb von zweieinhalb Stunden auf 8,5 cm<sup>3</sup>/g an. Als dieser Wert erreicht war, wurde abgekühlt und durch Zusatz einer Mischung von 58 g einer wäßrigen Ammoniaklösung (25 g in 100 g der Lösung) und 1310 g destillierten Wassers unter Rühren emulgiert. An dieser Harzemulsion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörpermassenanteil:	36 %
Säurezahl:	88 mg/g
pH-Wert *	8,25
Dynamische Viskosität: (23 °C, 10 s <sup>-1</sup> )	7,55 Pa·s
mittlere Teilchengröße	67 nm
* Messung wie oben	

Mit dieser Emulsion ließ sich ein Klarlack formulieren, der beim Aufstreichen auf Holz eine glänzende Beschichtung mit guter Anfeuerung der Holzmaserung ergab.

O-O-O-O

**Patentansprüche**

1. Hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten **ABC** enthaltend eine lineare oder verzweigte Hauptkette, die eine Polymethylenstruktur  $-(CH_2)_n-$  oder eine Polyester-Struktur oder eine Struktur  
5 abgeleitet von Fettsäureestern des Glycerins oder anderer mehrwertiger Alkohole aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf die Hauptkette gepfropfte cyclische Imidstrukturen aufweisen, wobei das Imid-Stickstoffatom durch eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Hydroxyalkyl-arylgruppe substituiert ist.

10 2. Hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten **ABC** erhältlich durch Umsetzung von olefinisch ungesättigten Stoffen **A** mit mindestens einer olefinischen Doppelbindung und einer molaren Masse von 400 g/mol bis 6000 g/mol, olefinisch ungesättigten cyclischen Säureanhydriden **B** und Hydroxyaminen **C** mit mindestens einer primären Aminogruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe, wobei die Reste der Säureanhydride **B** durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-  
15 Bindung an die Stoffe **A** gebunden sind, und wobei die Säureanhydridgruppen durch Reaktion mit den Hydroxyaminen **C** in Säureimidgruppen umgewandelt sind.

3. Hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten **ABC** nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigten Stoffe **A** ausgewählt sind aus Ölen, partiell  
20 verseiften oder partiell umgeesterten Ölen, niedermolekularen Alkydharzen und Oligomeren oder Polymeren von Diolefinen.

4. Hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten **ABC** nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigten cyclische Säureanhydride **B** innermolekulare  
25 Anhydride sind von aliphatischen und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und mindestens eine olefinische Doppelbindung enthalten.

5. Hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponenten **ABC** nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyamine **C** aromatische-aliphatische oder aliphatische lineare, verzweigte oder cyclische Hydroxyamine sind mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens  
30 einer primären Aminogruppe und mindestens zwei Kohlenstoffatomen.

6. Verfahren zur Herstellung von hydroxyfunktionellen Bindemittelkomponenten **ABC** nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß olefinisch ungesättigte Stoffe **A** mit

mindestens einer olefinischen Doppelbindung und einer molaren Masse von 400 g/mol bis 6000 g/mol mit olefinisch ungesättigten cyclischen Säureanhydriden **B** zu einem über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen verknüpften Addukt umgesetzt werden, das mit Hydroxyaminen **C** mit mindestens einer primären Aminogruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe umgesetzt wird unter Umwandlung der Säureanhydridgruppen durch Reaktion mit den Hydroxyaminen **C** in Säureimidgruppen.

7. Verwendung von hydroxyfunktionellen Bindemittelkomponenten **ABC** nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese unter Esterbildung mit Säuregruppen enthaltenden niedermolekularen oder hochmolekularen Verbindungen **D'** oder in einer Additionsreaktion mit Isocyanatgruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen **D''** zu Verbindungen **ABCD** umgesetzt werden.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit den Verbindungen **D'** durch Veresterung unter Wasseraustritt erfolgt, wobei die Reaktionsprodukte mindestens eine Säuregruppe pro Molekül enthalten.

9. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit den Verbindungen **D''** ausgewählt aus Verbindungen mit mindestens einer Isocyanatgruppe und mindestens einer Säuregruppe und Verbindungen mit mindestens einer Isocyanatgruppe und mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe durch Bildung einer Urethanstruktur, einer Harnstoff-Struktur oder einer Thiourethanstruktur erfolgt, wobei die Reaktionsprodukte entweder mindestens eine Säuregruppe oder mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe pro Molekül enthalten.

10. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Verbindungen **D'** oder **D''** modifizierten Umsetzungsprodukte **ABCD** als Bindemittel für Lacke eingesetzt werden.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007718

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/00 C08F8/46 C08F8/30 C08G63/91 C09D123/26  
C09D167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 591 321 A (HERBERTS & CO GMBH DR KURT) 17 June 1981 (1981-06-17)	1-8, 10
X	page 2, line 6 - line 52; claims 1, 4, 11, 12, 19, 23	1-8, 10
X	page 4, line 18 - line 25	1-8, 10
X	page 6, line 6 - line 12	1-8, 10
X	page 7, line 30 - line 39	1-8, 10
A	the whole document -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2004

Date of mailing of the international search report

24/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Feldmann, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/007718

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1591321	A	17-06-1981	AT 349114 B	26-03-1979
			AT 469576 A	15-08-1978
			BR 7704142 A	28-03-1978
			DE 2728470 A1	05-01-1978
			FR 2355866 A1	20-01-1978
			IT 1080772 B	16-05-1985
			JP 53002578 A	11-01-1978
			NL 7706971 A	28-12-1977
			SE 7707288 A	26-12-1977



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F8/00 C08F8/46 C08F8/30 C08G63/91 C09D123/26  
C09D167/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 591 321 A (HERBERTS & CO GMBH DR KURT) 17. Juni 1981 (1981-06-17)	1-8,10
X	Seite 2, Zeile 6 - Zeile 52; Ansprüche 1,4,11,12,19,23	1-8,10
X	Seite 4, Zeile 18 - Zeile 25	1-8,10
X	Seite 6, Zeile 6 - Zeile 12	1-8,10
X	Seite 7, Zeile 30 - Zeile 39	1-8,10
A	das ganze Dokument	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Feldmann, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007718

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1591321	A	17-06-1981	AT	349114 B	26-03-1979
			AT	469576 A	15-08-1978
			BR	7704142 A	28-03-1978
			DE	2728470 A1	05-01-1978
			FR	2355866 A1	20-01-1978
			IT	1080772 B	16-05-1985
			JP	53002578 A	11-01-1978
			NL	7706971 A	28-12-1977
			SE	7707288 A	26-12-1977